

10 / 516930  
PCT/EP03 / 05941

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

03 DEC 2004

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



|       |             |
|-------|-------------|
| REC'D | 25 JUN 2003 |
| WIPO  | PCT         |

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 25 324.2

**Anmeldetag:** 6. Juni 2002

**Anmelder/Inhaber:** ItN-Nanovation GmbH, Saarbrücken/DE

**Bezeichnung:** Antimikrobielle Beschichtung

**IPC:** C 09 D, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

## Antimikrobielle Beschichtung

Die Erfindung betrifft einen antimikrobiellen Beschichtungswerkstoff, der ein Bakterienwachstum auf so beschichteten Flächen teilweise bis vollständig unterdrückt. Als Substratwerkstoff für das Aufbringen der antimikrobiellen Schicht eignen sich alle Arten von Kunststoffen und Metall, sowie Holz, Email und Keramiken.

Täglich sind wir Millionen von Mikroorganismen wie Bakterien, Pilzen und Sporen ausgesetzt. Man findet sie auf nahezu jeder Oberfläche wie zum Beispiel auf Lebensmitteln, in Klima- und Belüftungssystemen oder sogar auf Zahnbürsten. Viele dieser Mikroorganismen sind nützlich bzw. sogar notwendig. Dennoch gibt es neben den harmloseren Vertretern auch krankheitsverursachende oder sogar tödliche Bakterien, Pilze und Sporen.

Durch den täglichen Umgang mit anderen Menschen und den Kontakt mit Gegenständen, die andere benutzt haben, beispielsweise Türgriffe, sanitäre Einrichtungen, Lichtschalter oder Wasserhähne, können Mikroorganismen übertragen werden. Besonders in öffentlich Gebäuden und vor allem in Krankenhäusern ist man dieser Gefahr verstärkt ausgesetzt. Neben diesen gesundheitsschädlichen Gefahren, verursachen Mikroorganismen (z.B. Schimmelpilze im Sanitärbereich) auch einen erheblichen materiellen Schaden, der sich auf mehrere Millionen Euro im Jahr beziffert.

Seitdem die Menschheit sich mit diesem Problem das erste Mal konfrontiert sah, wurden anti-bakteriell wirkende Stoffe verwendet, um die Gefahr durch Mikroorganismen zu minimieren. So wurde erkannt, dass chemische Substanzen oder die Verwendung physikalischer Vorgänge den Wachstumsprozess von Bakterien kritisch beeinflussen:

- Physikalische Methoden: Hitze, Kälte, Strahlung, Ultraschall etc.
- Chemische Methoden: Halogene, organische Verbindungen und Farbstoffe, giftige Gase, Metalle, etc.

Obwohl in den meisten Fällen chemische und physikalische Methoden außerordentlich effektiv bei der Zerstörung von Mikroorganismen sind, so haben sie doch nur einen kurzzeitigen Effekt, fördern die Entstehung von Resistenzen und sind unter Umständen für manche Anwendungen nicht geeignet, da sie zur Zerstörung

der zu schützenden Oberflächen führen. Den größten Nachteil stellt allerdings, gerade bei chemischen, organischen Substanzen, die Gefährlichkeit bzw. Giftigkeit für menschliche Zellen dar. Bestimmte Substanzen, wie z.B. Formaldehyd, welches viele Jahre als Desinfektionsmittel Anwendung fand, stehen inzwischen im Verdacht, Krebs zu verursachen oder extrem umweltschädlich zu sein.

Die angesprochenen Nachteile, wie Schädlichkeit für Menschen, Resistenzbildung und Unbeständigkeit gegenüber chemischen Einflüssen, zeigen bestimmte Schwermetall-Ionen, wie z.B. Silber oder Kupfer und deren organische Verbindungen nicht. Diese Verbindungen sind bekannt für ihre schädliche Wirkung auf Mikroorganismen (z.B. Silber-Tafelgeschirr), weisen dabei aber keine Giftigkeit für den menschlichen Organismus auf.

Auch ein organisches Beschichtungsmaterial, wie z.B. ein wasserbasierter Acryllack, oder alle dem Fachmann bekannten organischen Beschichtungsmaterialien, lassen sich durch die Zugabe von Silberverbindungen antimikrobiell ausstatten. Da sich die Silbersalze aber unter Raumbedingungen bereits sehr schnell aus dem Beschichtungsmaterial wieder auswaschen lassen, tritt das Problem auf, das diese Beschichtungssysteme nur eine sehr kurzfristige Wirkung zeigen.

Das beschriebene Problem konnte nun dadurch gelöst werden, dass nanoskalige Teilchen als Trägersubstanz für die antimikrobiell wirkende Silberkomponente genutzt werden. Über enzymgesteuerte Fällungsreaktionen gelingt es die Oberfläche von nanoskaligem Titandioxyd mit einem dünnen Film aus Silber zu belegen. Bei einer mittleren spezifischen Oberfläche von mehr als 200 m<sup>2</sup>/g wird so eine enorme Menge an antimikrobieller Substanz immobilisiert bzw. eine enorme antimikrobiell wirkende Oberfläche zur Verfügung gestellt. Die so modifizierten Nanoteilchen werden jetzt über kolloidchemische Methoden homogen in einem organischen Lacksystem, z.B. einem handelsüblichen Acryllack verteilt. Auf diese Weise wird auch eine homogene Verteilung des Wirkstoffes im Lack gewährleistet. Wird nun in einem Folgeschritt ein Substratwerkstoff (Kunststoff, Metal, Keramik, Glas) mit diesem modifizierten Acryllack beschichtet, so zeichnet sich der Substratwerkstoff durch einen permanenten Schutz gegen Bakterien aus. Dieser permanente Schutz gelingt, da die mit Silber beschichteten Nanoteilchen statistisch und homogen verteilt auch an der Oberfläche der applizierten Schicht liegen und dort bei Bedarf wirken. Wird nun ein Teil der Schicht, z.B. durch Umwelteinflüsse beschädigt, abgetragen

oder abgerieben, so besitzt der nun an der Oberfläche liegende Beschichtungswerkstoff exakt die gleichen antimikrobiellen Eigenschaften, wie der abgetragene Teil des Lackes. So wird ein permanenter Schutz auf allen Arten von Oberflächen gewährleistet, kombiniert mit einer sehr einfachen Verarbeitungstechnik über Sprüh- Schleuder- oder Tauchverfahren.

In der beschriebenen Erfindung werden somit die Vorteile anorganischer, antimikrobieller Wirkstoffe kombiniert mit den Eigenschaften einer extrem großen spezifischen Oberfläche und Reaktivität von Nanopartikeln. Dies ermöglicht erstmals die Schaffung einer neuen Wirkstoffkombination mit einer kontinuierlichen Langzeitwirkung über mehrere Jahre hinaus.

Der Kern des hier verwendeten Core-Shell-Systemes bildet ein nanoskaliges, keramikbildendes Pulver. Dabei handelt es sich insbesondere um ein nanoskaliges Oxyd-, Sulfid, Carbid- oder Nitridpulver. Nanoskalige Oxidpulver sind jedoch bevorzugt. Es können alle Pulver eingesetzt werden, die üblicherweise für das Pulversintern verwendet werden. Beispiele sind (gegebenenfalls hydratisierte) Oxide wie ZnO, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Yttrium stabilisiertes ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, oder WO<sub>3</sub>, aber auch Phosphate, Silikate, Zirkonate, Aluminate und Stannate, Sulfide wie CdS, ZnS, PbS und Ag<sub>2</sub>S, Carbide wie WC, CdC<sub>2</sub> oder SiC, Nitride wie BN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, entsprechende Mischoxide wie Metall-Zinn-Oxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid, Fluor dotiertes Zinnoxid und Zn-dotiertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Leuchtpigmente mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxide mit Perowskitstruktur wie BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> und Bleizirkontitanat (PZT). Weiterhin können auch Mischungen der angegebenen Pulverteilchen eingesetzt werden.

Die antimikrobiellen Teilchen enthalten als Kern bevorzugt nanoskalige Teilchen, bei denen es sich um ein Oxid, Oxidhydrat, Chalkogenid, Nitrid oder Carbid von Si, Al, B, Zn, Zr, Cd, Ti, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Fe, Zr, Al, Zn, W, und Ti handelt. Besonders bevorzugt werden Oxide eingesetzt. Bevorzugte nanoskalige, anorganische Feststoffteilchen sind Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid und Eisenoxid.

Die im Core-Shell-System als Kern enthaltenen anorganischen Teilchen besitzen im allgemeinen eine durchschnittliche Primärteilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm.

Als Oberflächenbeschichtung für diese Nanoteilchen eignen sich alle antimikrobielle wirkenden Substanzen, besonders Silber und Kupferverbindungen.

Mikrobiologische Test haben gezeigt, dass die hier beschriebene antimikrobielle Beschichtung dafür verantwortlich ist, dass bereits nach 2 Stunden nicht nur das  
5 Wachstum der Bakterien zum Erliegen kam, sondern es konnte auch eine völlige Zerstörung der Mikroben (z. B. von Escherichia Coli und Staphylococcus aureus) beobachtet werden.

Das Aushärten der Beschichtung erfolgt thermisch bei Temperaturen zwischen 50 und 200 °C, bevorzugt zwischen 80 und 150 °C oder mittels UV-Vernetzung. Die  
10 Schichtdicke liegt, abhängig von der Auftragsart, zwischen 1 und 50 µm, bevorzugt zwischen 2 und 10 µm.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie einzuschränken

#### 15 **Beispiel 1**

In einem ersten Schritt wird eine 30 gew.-%ige, wässrige Paste aus nanoskaligem, mit Silberionen oberflächenbeschichtetem Titandioxyd hergestellt. 3 g dieser Paste werden in 100 ml eines kommerziell verfügbaren Acryllackes eingerührt und  
20 homogenisiert. Der so modifizierte Lack kann über Sprühen, Tauchen oder Schleudern auf ein beliebiges Kunststoffsubstrat aufgebracht werden. Die Oberfläche des Kunststoffes kann bei Bedarf über Primerauftrag oder Koronnabehandlung aktiviert werden.

#### 25 **Beispiel 2**

In einem ersten Schritt wird eine 30 gew.-%ige, wässrige Paste aus nanoskaligem, mit Kupferionen oberflächenbeschichtetem Titandioxyd hergestellt. 3 g dieser Paste werden in 100 ml eines kommerziell verfügbaren Acryllackes eingerührt und  
30 homogenisiert. Der so modifizierte Lack kann über Sprühen, Tauchen oder Schleudern auf ein beliebiges Kunststoffsubstrat aufgebracht werden. Die Oberfläche des Kunststoffes kann bei Bedarf über Primerauftrag oder Koronnabehandlung aktiviert werden.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiell wirkenden Lackes, dadurch gekennzeichnet, dass
- a) der antimikrobielle Lack mindestens ein Nanoteilchen enthält, mit einer Teilchengröße kleiner 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm und besonders bevorzugt kleiner 20 nm und
  - 10 b) die Oberfläche der Nanoteilchen mit Silberionen bzw. Kupferionen bzw. elementarem Silber bzw. elementarem Kupfer angereichert ist
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lacksystem mit Wasser mischbar ist, bevorzugt werden Acryllacke verwendet
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Lacksysteme einen permanenten Schutz gegen Bakterien aufweist
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein nanoskaliges, keramikbildendes Pulver eingesetzt wird, aus der Gruppe der Oxyd-, Sulfid, Carbid- oder Nitridpulver. Nanoskalige Oxidpulver sind bevorzugt, insbesondere Aluminiumoxid, Zirkonoxid und Titanoxid,

25

30

### Zusammenfassung

#### Antimikrobielle Beschichtung

- 5 Die Erfindung betrifft einen antimikrobiellen Beschichtungswerkstoff, der ein Bakterienwachstum auf den beschichteten Flächen teilweise oder vollständig unterdrückt. Als Substratwerkstoff für das Aufbringen der antimikrobiellen Schicht eignen sich alle Arten von Kunststoffen und Metall, sowie Holz, Email und Keramiken.